



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 66662

C (45) Patentti myönnetty 12 11 1984
Patent meddelat

(51) Kv.Kl.³/Int.Cl.³ D 21 C 11/04

(21) Patentihakemus — Patentansökning	792178
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	11.07.79
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	11.07.79
(41) Tulleet julkisiksi — Blivit offentlig	19.01.80
(44) Nähtävöityminen ja kuulutus julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	18.07.78

Ruotsi-Sverige(SE) 7807910-0

- (71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Fack, S-891 01 Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)
- (72) Bengt Göran Hultman, Domsjö, Erik Anders Berglund, Domsjö, Ruotsi-Sverige(SE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä kaustisoitumisasteen säätämiseksi valmistettaessa valkolipeää sekä laite menetelmän toteuttamiseksi - Förfarande för reglering av kausticeringsgraden vid framställning av vitlut jämte anordning för utförande av förfarandet

Keksinnön kohteena on menetelmä kalsiumoksidin lisäyksen natriumkarbonaatti-pitoisiin liuoksiin säätämiseksi niin, että tuotettuun natriumhydroksidiliuokseen saadaan toivottu kaustisoitumisaste. Erityisesti tämän keksinnön kohteena on samankaltaisia menetelmiä, joita käytetään selluteollisuudessa, esimerkiksi muutettaessa viherlipeää valkolipeäksi sulfaattimenetelmässä, käsiteltäessä viherlipeää natrium-pohjaisessa sulfiittiprosessissa ja käsiteltäessä karbonaattiliuosta soodakeitto- tai happikaasukeittojätelipeän poltosta. Menetelmä edellyttää, että karbonaatti- ja hydroksidiliuoksen karbonaattipitoisuus automaattisesti analysoidaan ja että näitä analyysiarvoja käytetään kalsiumoksidin lisäyksen ohjaamiseen.

Valmistettaessa sellua sulfaattimenetelmällä otetaan käytetyt keittokemikaalit talteen yhdessä liunneen puuaineksen kanssa mustalipeän muodossa, ks. kuvio 1. Tämä haihdutetaan ja poltetaan soodakattilassa. Epäorgaaniset kemikaalit saadaan sulatteenä, joka liuotetaan veteen, jolloin saadaan viherlipeää. Viherlipeä koostuu pääasiallisesti natriumkarbonaatista ja natriumsulfidista. Kuten kuviossa 1 sulfaattimenetelmää esittävästä kaaviota käy ilmi, käsitellään siten puuta 1 keittämössä 2 valkolipeällä 29, jolloin ligniiniä liukenee ja selluloosakuidut vapautuvat. Selluloosakuitujen (massan) ja keittokemikaalien seosta 3 käsitellään pesemössä 4 vedellä 5, jolloin saadaan mustalipeä 7. Selluloosakuidut (massa) 6 menevät edellee, mahdollisesti valkaisuun. Mustalipeä 7 väkevöidään haihduttamossa 8 nergian avulla, joka on höyryn 9 muodossa. Haihduttamosta 8 saadaan kondensaatti-virta 10 ja virta vahvalipeää 11. Soodakattilassa 12 vahvalipeä 11 poltetaan, mahdollisesti lisäten öljyä 13. Soodakattilasta 12 saadaan höyryn 14 muodossa olevaa energiaa sekä kemiakaalisulate 15. Liuotussäiliössä 16 sulate 15 liuotetaan veteen 17, jolloin saadaan viherlipeää 18. Sammuttimessa 19 viherlipeä 18 sekoitetaan kalsiumoksidin 23 kanssa. Tämä seos 24 menee edelleen kaustisoimisastiaan 25. Kaustisoimisastiasta 25 saadaan valkolipeävirta 29 sekä meesavirta 26. Valkolipeä 29 johdetaan keittämöön 2. Meesa 26 kuljetetaan meesauuniin 27, missä se poltetaan öljyn 28 avulla kalsiumoksidiksi 23. Esimerkkejä viherlipsän kokoomuksesta annetaan teoksessa Rydholm, S.A.Pulping Processes, Lontoo 1965, sivu 797:

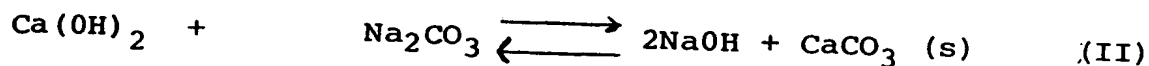
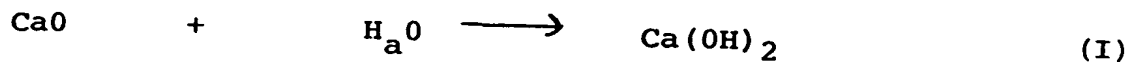
<u>Viherlipeä</u>	g/l Na ₂ O	moolia/l
natriumkarbonaatti	95	1,53
natriumsulfidi	33	0,53
natriumsulfaatti	2	0,03

yhteensä 130

Viherlipeässä voi esiintyä myös suhteellisen suuria natriumhydroksidipitoisuuksia. S.Rydin'in kirjoituksessa Svensk Papperstidning, no 2 1978, sivu 45 annetaan seuraava viherlipeäanalyysi:

Na ₂ CO ₃	NaOH	Na ₂ S
moolia/l	moolia/l	moolia/l
1,15	0,6	0,6

Lisäksi voi mm. tiosulfaattia, sulfiittia ja polysulfidia olla läsnä, mutta pienemmissä pitoisuuksissa. Valkoliipeän valmistamiseksi täytyy suurin osa viherlipeässä olevasta natriumkarboanatis- ta kaustisoida natriumhydroksidiksi. Käsittelemällä viherlipeää kalsiumoksidilla muuttuu natriumkarbonaatti natriumhydroksidiksi. Tätä sanotaan kaustisoinniksi. Pääasialliset kemialliset reaktiot kaustiosinnissa ovat seuraavat:



On toivottavaa, että natriumkarbonaatti kaustisoidaan niin täydellisesti kuin mahdollista natriumhydroksidiksi ja että natriumhydroksidin pitoisuus valkoliipeässä tulee niin suureksi kuin mahdollista. Karbonaatin alhaisesta muutosasteesta on seurauksena että inerttikemiakaalia karbonaatin muodossa syötetään leittimeen.

Esimerkki saadun valkoliipeän kokoomuksesta annetaan S.A. Rydholm'in teoksessa *Pulping Processes* Lontoo 1965, sivu 799:

Valkoliipeän kokoomus

	g/l Na ₂ O
natriumhydroksidi	76
natriumkarbonaatti	19
natriumsulfidi	33
natriumsulfaatti	2
kokonaisalkali	130
titrattava kokonaisalkali	128
vaikuttava kokonaisalkali, NaOH + Na ₂ S	109
tehokas kokonaisalkali, NaOH + 0,5 Na ₂ S	93
sulfiditeetti, Na ₂ S/(NaOH + Na ₂ S)	30 %
kaustisoitumisaste, NaOH/(NaOH + Na ₂ CO ₃)	80 %

Merkittäviä eroja valkoliipeän ja viherliipeän kokoomuksessa esiintyy eri tehtaiden välillä, mikä johtuu erilaisuuksista prosessissa. Jos käytetään savukaasun pesutorneja, tulee esim. tiosulfaattia esiintymään valkoliipeässä. Sulfiditeetti voi poiketa eri tehtaiden välillä, mutta tavallisesti se on väliltä 25-45 %.

Natriumhydroksidin alhaisesta pitoisuudesta valkoliipeässä, mikä on seurauksena alhaisesta kaustisoitumisasteesta, on seura-

uksena, että täytyy haihduttaa enemmän vettä keittokemikaalien teltaanotossa.

Saavutettavissa oleva kaustisoitumisaste riippuu mm. kemikaalien kokonaispitoisuudesta viherlipeässä, sulfiditeetista, reaktioajasta, lämpötilasta, kalkkimäärästä ja kalkin laadusta. Normaaliksi keskiarvoksi kaustisoitumisasteelle antaa Rydholm (sivu 799) 80 %.

Normaalisti kaustisoitumista tarkkaillaan valkolipeän käsianalyyssein. Natriumhydroksidin ja natriumkarbonaatin pitoisuus määritetään titrimetrisesti ja lasketaan kaustisoitumisaste, K_1 .

$$K_1 = \frac{\text{[NaOH]} \text{ valkolipeä}}{\text{[NaOH]} \text{ valkolipeä} + 2 \text{[Na}_2\text{CO}_3] \text{ valkolipeä}} \quad (\text{III})$$

Analyysi suoritetaan siis valmiista valkolipeästä ja saadaan siten mitta sen laadusta. Säätelemällä käsin kalkkilisäystä sammuttimeen 19 eritetään kaustisoitumisaste pitää vakiona ja niin korkealla tasolla kuin mahdollista. Käystisoitumisaste väliltä 80-85 % katsotaan tyydyttäväksi. laitoksen käytännön käytössä vaihtelee kaustisoitumisaste kuitenkin välillä 70-85 %. Syynä tähän voi olla esim. vaihtelut kalkkilaadussa.

Tämä keksintö tekee mahdolliseksi kaustisoimisprosessin parannetun valvonnan.

Tämän mukaisesti on keksinnön kohteena menetelmä kaustisoitumisasteen säätämiseksi kautsistamoissa selluloosateollisuuksissa, joissa kalsiumoksidia lisätään kaustistamoon tuotuun nesteeseen, jolloin otetun nestenäytteen avulla mm. määritetään kaustistamosta poistuvan nesteen karbonaatti-ionien pitoisuus ja saadun arvon avulla sovitetaan kalsiumoksidin lisäys kaustisoimislaitteistoon niin, että toivottu kaustisoitumisaste saavutetaan, menetelmän ollessa tunnettu siitä, että sen lisäksi otetaan näytteitä kaustistamon sammuttimeen menevästä nesteestä ja että automaattisesti määritetään ja säädetään kaustisoitumisaste saatujen karbonaatti-ionipitoisuuksien pohjalta kaustisoimislaitteistoon menevässä nesteessä sekä siitä poistuvassa nesteessä.

Mittaamalla automaattisesti viherlipeän karbonaattipitoisuus voidaan kalkkilisäys sovittaa sellaiseksi, että suurin mahdollinen kaustisoitumisaste saavutetaan. Vaihtelu kalkin laadussa väistetään mittaamalla myös valkolipeän karbonaattipitoisuus ja ohjamaalla

sitä muuttamalla kalsiumoksidilisäystä. Näistä analyyseistä voidaan kaustisoitumisasteelle, K_2 , tehdä uusi määritelmä

$$K_2 = \frac{\angle \bar{\text{Na}}_2\text{CO}_3\text{-viherlipeä} - \angle \bar{\text{Na}}_2\text{CO}_3\text{-valkolipeä}}{\angle \bar{\text{Na}}_2\text{CO}_3\text{-viherlipeä}} \quad \text{IV}$$

Jos viherlipeä ei sisällä ollenkaan natriumhydroksidia ennen kaustisoitua, on $K_1 = K_2$. Jos viherlipeä sensijaan sisältää natriumhydroksidia, ei K_1 :n mukainen kaustisoitumisaste kuvaa kaustisoimisprosessin tehokkuutta. K_2 :n mukainen kaustisoitumisaste kuvaa sensijaan karbonaatin muuttumista oikealla tavalla. Toinen etu tällä määritelmällä on, että on tarpeen määrittää ainoastaan karbonaatti ennen ja jälkeen kaustisoinnin. Määritelmän K_1 mukaisesti täytyy määrittää kaksi komponenttia, hydroksidi ja karbonaatti.

Tämän keksinnön mukaisesti määritetään kuviossa 1 kaavamaisesti esitetyn karbonaatti-analysaattorin 21 avulla karbonaattipitoisuus viherlipeässä johdinpisteessä 20 ja valkolipeässä johdinpisteessä 22. Karbonaattianalysaattorissa 21 analysoidaan siten sammuttimeen 19 tuleva viherlipeä ja kaustisoimislaitteistosta 25 poistuva valkolipeä 29. Mittaamalla viherlipeävirtaus ja viherlipeän karbonaattipitoisuus voidaan karbonaattivirtaus laskea. Kalsiumoksidivirtaus voidaan senjälkeen suhteuttaa karbonaattivirtauksen mukaan. Ottamalla näytteitä saadusta valkolipeästä ja määrittämällä karbonaattipitoisuus voidaan muutokset esim. kalkin laadussa havaita. Kalsiumoksidin suhteuttamista viherlipeään voidaan senjälkeen säädellä. Menetelmään liittyy seuraavia etuja:

1. Kalkkiannostelun hetkellinen suhteuttaminen karbonaattivirtausta vastaan viherlipeässä.
2. Kohdan 1 mukaisen suhteuttamisen jatkuva muuttaminen mittaamalla karbonaattivirtaus tuotetussa valkolipeässä.

Käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää on osoittautunut erityisen edulliseksi lisätä analyysiä varten otettuihin viherlipeän ja valkolipeän nestenäytteisiin hapetinta sellaisten näytteissä olevien epäorgaanisten yhdisteiden hapettamiseksi, jotka voivat synnyttää kaasumaisia reaktiotuotteita jälkeentulevassa nestenäytteiden karbonaatti-ionipitoisuuden määrittämisessä. Hapetinmäärä pitää tällöin sovittaa niin, että se pääasiallisesti kuluu ennen karbonaatti-

määrittystä. Mahdollisesti muodostuneet kaasumaiset reaktiotuotteet johdetaan pois ennen karbonaattipitoisuuden määrittämisen aloittamista. Jos halutaan määrittää sekä karbonaatti että sulfidi, voidaan suorittaa kaksi manometrillä mittausta. Toinen vetyperoksidilisäyksen kanssa, jolloin karbonaatti määritetään, ja toinen ilman vetyperoksidilisäystä, jolloin saadaan karbonaatti- ja sulfidipitoisuuden summa.

Karbonaattianalysointilaitteen 21 periaate käy ilmi kuviosta 2. Prosessista otetaan näytteenottoyksikön 30 kautta näytteitä viherlipeästä ja valkolipeästä johdinpisteissä 20 ja 22. Näyte kuljetetaan monikanavapumpun 31 avulla näytteenkäsittely-yksikköön 32, jossa se sekoitetaan vetyperoksidiliuoksen kanssa, joka on tuotu putken 33 kautta. Kun näyte sekoitetaan peroksidin kanssa, reagoivat sulfidi, polysulfidi, polytionaatit, sulfiitti ja tiosulfaatti sulfaateiksi. Nämä aineet täytyy poistaa, koska ne myöhemmässä vaiheessa häiritsevät analyysiä. Käsitellyn näytteen virta 34 sekoitetaan virran 35 kanssa, joka on laimennettua rikkihappoa, pisteessä 36, jolloin karbonaatti muuttuu hiilidioksidiksi, joka poistuu liuoksesta kaasuna. Hiilidioksidikaasun ja liuoksen seos johdetaan säiliöön 37, josta hiilidioksidi poistuu kapillaarin 38 läpi ja liuos pumpataan säiliöstä 37 johdon 39 kautta. Hiilidioksidivirtaus kapillaarin 38 läpi aiheuttaa painetta säiliössä 37. Paine mitataan paineanturilla 40 ja se on verrannollinen karbonaattipitoisuuteen näytteessä. Muita käyttökelpoisia antureita hiilidioksidivirtauksen määrittämiseksi ovat esimerkiksi IR-fotometrianturit, anturit lämmönjohtokyvyn mittaamiseksi, mittaaminen rotametrillä, johtokyvyn mittaaminen absorptio-liuoksessa jne. Paineanturi on kuitenkin havaittu erityisen sopivaksi. Käsitelyä peroksidilla muiden yhdisteiden kuin karbonaatin poistamiseksi, jotka voivat aiheuttaa kaasun kehittymistä, kun näyte sekoitetaan hapon kanssa, voidaan muunnella siten, että käytetään muita hapettimia. Esimerkkejä muista käyttökelpoisista hapettimista ovat edullisesti natriumin ja kaliumin permanganaatti, persulfaatti, bikromaatti ja hypokloriitti. Vetyperoksidi on kuitenkin edullinen, koska se koostuu vedystä ja hapesta eikä hajotessaan anna vaikealiukoisia metalliyhdisteitä, jotka voivat tukkia laitteiston. Hapetinlisäyksen tulee olla niin suuri, että se riittää hajottamaan kaikki ei-toivotut rikkiyhdisteet sulfaateiksi. Liian suuri peroksidi-

ylimäärä ei kuitenkaan liioin ole toivottava. Peroksidi voi hajota vedeksi ja hapeksi. Muodostunut happikaasu voi sopimattomaksi muotoillussa laitteistossa aiheuttaa painetta säiliöön 37. Tämän välttämiseksi saatetaan peroksidiylimäärä hajoamaan lämmön vaikutuksesta näytteenkäsittely-yksikössä 32, jolloin happi johdetaan ilmakehään ennen käsitellyn näytteen sekoittamista rikkihapon kanssa. Rikkihapon valitseminen näytteen happamaksi tekemiseen johtuu siitä, että se on halpaa eikä anna saostumia eikä sillä ole höyryn painetta, joka voi häiritä mittauksia. Muita happoja, joita voitaisiin käyttää, ovat kloorivetyhappo, typpihappo ja perkloorihappo. Näytteenottoyksikön muotoilu on tärkeä. Viherlipä sisältää liejua ja osasia, jotka mahdollisesti on erotettava ennen analysointiyksikköä 30-40. Tämä voidaan tehdä monella eri tavalla. On havaittu, että hienohuokoinen polyeteeni-suodatin toimii hyvin tässä yhteydessä. Tällainen on helppo huuhdella ja se sietää puhdistuksen myös hapolla. Viherlipeässä olevat hiukkaset eivät vaikuta kemiallisesti karbonaatin määrittelyyn. Sensijaan ne voivat häiritä analyysiä tukkimalla laitteiston. Jos viherlipeä on hyvin selkeytetty, ei ylimääräistä hiukkasten erottamista viherlipeästä tarvita. Valkoliipeän ollessa kysymyksessä on kuitenkin välttämättä tarpeen poistaa lieju ja osaset, mikä edullisesti suoritetaan tavalla, joka esitettiin viherlipeän kyseessä ollessa.

Keksintöä valaistaan seuraavin suoritusesimerkein.

Esimerkki 1

Karbonaattiliuosten analyysi - laboratoriokeet

Puhtaiden vesiliuosten vertailevilla analyyseillä natriumkarbonaatti- ja karbonaattiliuosten kanssa, joissa oli eri pitoisuuksia natriumhydroksidia, natriumsulfidia ja natriumtiosulfaattia, tutkittiin vaikuttivatko viherlipeässä ja valkolipeässä olevien pääkomponenttien pitoisuusvaihtelut analyysitulokseen. Analyysiaattoriasettelu oli kuviossa 2 esitetty. Analyysissä käytettiin 4,5-M rikkihappoa virtauksen putken 35 läpi ollessa 2,0 ml/min. Johdon 33 kautta tuotiin 15,0-%sta vetyperoksidia vesiliuoksessa virtauksen ollessa 2,0 ml/min. Näytevirtaus putken 41 kautta oli 2,0 ml/min. Puhtaiden karbonaattiliuosten analyyseissä korvattiin peroksidivirtaus vastaavalla vesivirtauksella.

Taulukossa 1 esitetään eri näytteiden koostumukset ja analyyseissä saadut tulokset aineanturista tulevien signaalien muodossa mV:na. Yksi sarake taulukossa osoittaa myös paineanturisigna-

lin ja karbonaattipitoisuuden välisen osamäärän. Koska havaittua osamäärää voidaan pitää vakiona, käy ilmi että keksinnön mukaisessa liuosten, jotka vastaavat valkolipeää ja viherlipeää, analyysissä saadaan sama analyysituloks kuin natriumkarbonaatin puhtaiden vesiliuosten analyysissä. Havaittu yhteys signaalin ja karbonaattipitoisuuden välillä on suoraviivainen, mikä on edullista prosessin ohjauksessa.

66662

Taulukko 1.

Koe no	Koeliuos sisältää g/l				Paineen- turin signaali (mV)	mV karbonaat- tipitoi- sus	Huom.
	Na ₂ CO ₃	Na ₂ S	NaOH	Na ₂ S ₂ O ₃			
1	30.0	0	0	0	36.0	1.20	Puhtaita karbonaat- tiliuoksia
2	40.0	0	0	0	48.5	1.21	
3	50.0	0	0	0	59.5	1.19	
4	100.0	0	0	0	118.5	1.19	
5	120.0	0	0	0	142.0	1.18	
6	150.0	0	0	0	177.5	1.18	
7	90.0	30.0	25.0	15.0	107.0	1.19	Viherlipeätä vastaa- via liuoksia
8	90.0	40.0	25.0	15.0	104.5	1.16	
9	90.0	50.0	25.0	15.0	105.5	1.17	
10	110.0	45.0	25.0	15.0	130.2	1.18	
11	125.0	45.0	25.0	15.0	148.0	1.18	
12	140.0	45.0	25.0	15.0	165.0	1.18	
13	150.0	45.0	25.0	15.0	177.0	1.18	
14	20.0	45.0	95.0	15.0	24.2	1.21	Valkolipeätä vastaavia liuoksia
15	30.0	45.0	95.0	15.0	36.5	1.22	
16	40.0	45.0	95.0	15.0	47.9	1.20	
17	50.0	45.0	95.0	15.0	59.0	1.18	

Esimerkki 2Viherlipeän analyysi - tehdaskoe

Kuvion 2 mukaista analysaattoryksikköä kokeiltiin tehdasympäristössä, jolloin näytteenottoyksikkö 30 yhdistettiin prosessijohtoon 18, pisteessä 20, viherlipeätä varten kaustistamossa eräässä sulfaattitehtaassa ja tehtiin jatkuvia karbonaattimäärityksiä. Olosuhteet analyysia varten olivat samat kuin esimerkissä 1. Samasta näytteenottokohdasta otettiin näytteitä vertailevia käsititrausanalyysejä varten standardimenetelmän SCAN-N 2:63 mukaisesti, jolloin muutospisteet kuitenkin määritettiin pH-elektrodiilla indikaattorien asemesta.

Pitoisuusvaihtelut 40 tunnin mittausjakson aikana esitetään kuviossa 3, johon myös arvot käsintehdyille analyysseille on merkitty ristein. Kuviossa 3 tarkoittaa ordinaatta grammaa Na_2CO_3 /litra ja abskissa tunteja. Vertailu näiden kahden analyysimenetelmän välillä esitetään myös seuraavassa taulukossa 2. Taulukosta käy ilmi, että keksinnön mukaisen menetelmän analyysi on hyvin yhtäpitävä SCAN-menetelmän kanssa. Kokeet osoittavat myös, että manometristä menetelmää voidaan käyttää käytännön käytössä jatkuvaa mittausta varten, koska arvot käsin suoritetuista analyysista (ristit) ovat yhtäpitäviä keksinnön mukaisesti saadun käyrän kanssa.

Taulukko 2Karbonaattipitoisuus viherlipeässä (g/l)

Keksinnön mukainen
monometrinen
menetelmä

SCAN-N 2:63

Erotus

(1)	(2)	(1-2)
99.2	100.2	- 1.0
104.7	104.5	+ 0.2
108.0	107.4	+ 0.6
105.3	105.9	- 0.6
111.4	111.7	- 0.3
115.3	114.8	+ 0.5
113.2	112.9	+ 0.3
107.6	107.2	+ 0.4
93.3	93.1	+ 0.2
95.7	96.0	- 0.3
93.9	93.1	+ 0.8

Esimerkki 3

Karbonaattipitoisuuden määrittäminen viherlipeässä ja valkolipe-
ässä kaustisoitumisasteen (K_2) laskemiseksi - tehdaskos

Esimerkki esittää kokeita, joissa analysaattori on ollut kyt-
kettynä prosessiin karbonaattipitoisuuden jatkuvaa määrittämistä
varten viherlipeässä sekä karbonaattipitoisuuden määrittämistä
varten viherlipeässä sekä karbonaattipitoisuuden määrittämistä
varten valkolipeässä joka toinen tunti. Valkolipeäanalyyysissä lasket-
tiin kaustisoitumisaste (K_2) viherlipeän 2 tuntia aikaisemmin. Muis-
tiin merkityn analyysiarvon avulla. Todellinen ajansiirtymä koepis-
teiden välillä laskettuna laitoksen virtausmääristä ja tilavuuk-
sista oli yksi tunti ja 50 minuuttia. Mittausjakson aikana ei sal-
littu muutoksia kalkin tai viherlipeän virtausmäärissä.

Kuviossa 4 tarkoittaa ylempi ordinaatta kaustisoitumisastetta K_2 %:eissa, keskimäinen ordinaatta viherlipeän karbonaattipitoisuutta, g/l ja alin ordinaatta valkolipeän karbonaattipitoisuutta, g/l, kun taas abskissa tarkoittaa tunteja. Kuviossa esitetään analyysiarvot 24 tunnin mittausjaksolla. Muutos, joka on tapahtunut viherlipeän karbonaattipitoisuudessa n. 100,0:sta n. 110,0:aan, mahtuu hyvin säätöväliin, joka on normaalissa varustuksessa viherlipeävoimakkuuden vakiona pitämiseksi. Karbonaattipitoisuuden muutoksen aiheuttama voimakas kaustisoitumisasteen (K_2) aleneminen korostaa jatkuvan ohjauksen suurta tarvetta ja osoittaa, että keksinnön mukainen menetelmä tällöin on erityisen hyvä apuneuvo.

Esimerkki 4

Kalkkiannostelun ohjaus keksinnön mukaisen menetelmän avulla

Keksinnön mukaisen menetelmän vaikutuksen määrittämiseksi kalkkiannostelun ohjaamisessa suoritettiin vertailevia kokeita käyttölaitoksessa. Kokeessa A säädettiin viherlipeän väkevyyttä tiheysmäärittäyksen avulla ja reaktiota seurattiin valkolipeäanalusein saadun kaustisoitumisasteen määrittämiseksi. Sen vaatimat kalsiumoksidilisäyksen muutokset tehtiin käsin. Kokeessa B säädettiin viherlipeän väkevyyttä tiheysmäärittäyksen avulla, mutta kalsiumoksidin lisäystä ohjattiin automaattisesti signaalin avulla viherkarbonaattimäärittäyksestä. Myös kokeessa A oli analysaattori kytketty karbonaattipitoisuuden analyysiä varten sekä viherlipeässä että valkolipeässä, mutta analyysisignaali ei ollut käyttäjän käytettävissä. Kummassakin kokeessa tuotanto oli yhtä suuri ja vailla havaittavia käyttöhäiriöitä. Pidätysaika laitoksessa oli n. 2 tuntia. Kokeissa oli pyrkimyksenä pitää kaustisoitumisaste 80 %:ssa. Kuvioissa 5 ja 6 esitetään saavutettu kaustisoitumisaste K_2 , (ylempi ordinaatta) kokeessa A ja vastaavasti kokeessa B. Kuvioihin on sisällytetty myös karbonaattipitoisuus viherlipeässä koeaikana grammoissa/litra (alempi ordinaatta). Lisäksi on nuolilla ilmaistu ajankohta muutoksille lisätyssä kalsiumoksidimäärässä. Kokeen B aikana muuttui kalkkimäärä jatkuvasti ja automaattisesti, jolloin eräänä ajankohtana - 12 tunnin kuluttua - tapahtui merkittävä uudelleenosituminen, mikä johtui kalkin laadun muuttumisesta.

Vertailu kaustisoitumisasteen keskiarvojen ja hajonnan välillä kummassakin kokeessa A ja B osoittaa, että keksinnön mukaisen menetelmän (koe B) avulla hyvin helposti voidaan saavuttaa ja ylläpitää ennalta määrätty kaustisoitumisaste. Poikkeamat toivotusta arvosta tulevat myös huomattavan paljon pienemmiksi käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää (koe B), mikä käy ilmi kokeessa saaduista keskiarvoista sekä näistä mitatuista hajonnoista. Tunnetulla tekniikalla (A) saatiin siten kaustisoitumisasteella keskiarvoksi 78,3 ja hajonta oli $\pm 8,2$. Käytettäessä keksinnön mukaista menetelmää oli vastaava keskiarvo 79,8 ja hajonta ainoastaan $\pm 3,5$.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaustisointiasteen säätämiseksi kaustistamoissa selluloosateollisuudessa, jossa kalsiumoksidia lisätään kaustistamoon tuotuun nesteeseen, jolloin otetun nestenäytteen avulla mm. määritetään kaustistamosta poistuvan nesteen karbonaatti-ionien pitoisuus ja saadun arvon perusteella sovitetaan kalsiumoksidin lisäys kaustistamoon niin, että toivottu kaustisointiaste saavutetaan, t u n n e t t u siitä, että otetaan lisäksi näytteitä kaustistamon sammuttimeen menevästä nesteestä ja että automaattisesti määritetään ja säädetään kaustisointiaste saatujen kaustistamoon menevän nesteen sekä siitä poistuvan nesteen karbonaatti-ionipitoisuuksien perusteella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sisään ja ulos meneviin nesteisiin, ennen näiden karbonaatti-ionipitoisuuksien määrittämistä, lisätään hapetinta sellaisten epäorgaanisten yhdisteiden hapettamiseksi, jotka voivat saada aikaan kaasumaisia reaktiotuotteita karbonaatti-ionipitoisuutta määritettäessä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetinta lisätään sellainen määrä, että se on pääasiallisesti kulunut ennen karbonaattimäärittämistä ja että muodostuneet kaasumaiset tuotteet poistetaan ennen karbonaattimäärittämistä.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetin on peroksidi.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaustistamoon tuodun nesteen ja siitä poistetun nesteen karbonaatti-ionipitoisuudet määritetään manometrisesti.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nestenäytteiden karbonaatti-ionipitoisuuksien manometrinen määrittäminen suoritetaan lisäämällä näihin happoa hiilidioksidin muodostamiseksi ja että saatua hiilidioksidipainetta käytetään nestenäytteiden karbonaatti-ionipitoisuuksien mittana.

7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happo on vahva happo, joka neutraloitaessa ei saa aikaan omia, kaasumaisia reaktiotuotteita ja että happoa lisätään suuremmassa määrässä kuin mitä tarvitaan nestenäytteiden neutraloimiseksi.

8. Laitteisto jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi kaustisointiasteen säätämiseksi kaustistamossa, joka käsittää sammuttimen (19), kaustisointiastian (25), erotuslaitteen meesalle (25) ja mesauunin (27) sekä johdot ja annostelulaitteet tuotteiden tuomiseksi mainittuihin laitteisiin sekä tuotteiden poistamiseksi niistä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää ensimmäisen näytteenottolaitteen (20), joka on sovitettu sammuttimen syöttöjohtoon (18) viherlipeää varten ja yhdistetty analysaattoriin (21) karbonaatti-ionien määrittämistä varten ja toisen näytteenottolaitteen (22), joka on sovitettu nestejohtoon kaustisoimislaitteiston jälkeen ja yhdistetty mainittuun analysaattoriin (21), sekä säätöyksiköitä, jotka on sovitettu siten, että ne analysaattorista (21) tulevan signaalin ja sammuttimen syöttöjohdossa olevasta virtausmittarista tulevan signaalin perusteella säätelevät lisätyn kalsiumoksidin määrää niin, että saadaan ennalta määrätty kaustisointiaste.

1. Förfarande för reglering av kausticeringsgraden vid kausticeringsanläggningar inom cellulosaindustrin där kalciumoxid tillsättes den till kausticeringsanläggningen förda vätskan, varvid man med hjälp av ett uttaget vätskeprov bl.a. bestämmer den från kausticeringsanläggningen utgående vätskans halt av karbonatjoner och med ledning av det erhållna värdet anpassar tillsatsen av kalciumoxid i kausticeringsanläggningen så, att önskad kausticeringsgrad erhålles, k ä n n e t e c k n a t därav, att man dessutom uttager prov på den till kausticeringsanläggningens släckare ingående vätskan och att man automatiskt bestämmer samt reglerar kausticeringsgraden på basis av framtagna karbonatjonhalter i till kausticeringsanläggningen ingående vätskan såväl som från densamma utgående vätska.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de in- och utgående vätskorna före bestämningen av dessas halter av karbonatjoner försättes med ett oxidationsmedel för oxidation av sådana oorganiska föreningar, som kan ge upphov till gasformiga reaktionsprodukter vid bestämningen av karbonatjonhalten.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet tillsättes i sådan mängd, att det i huvudsak förbrukats före karbonatbestämningen och att bildande gasformiga produkter bortskaffas före karbonatbestämningen.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet är en peroxid.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att de till och från kausticeringsanläggningen förda vätskornas halter av karbonatjoner bestäms på manometrisk väg.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den manometriska bestämningen av provvätskornas halter av karbonatjoner utföres genom tillsats av en syra till desamma för bildning av koldioxid, och att det erhållna koldioxid-trycket användes såsom mått på provvätskornas halter av karbonatjoner.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att syran är en stark syra, som vid neutralisation icke ger upphov till egna, gasformiga reaktionsprodukter och att syran tillsätts i större mängd än vad som är erforderligt för neutralisation av provvätskorna.

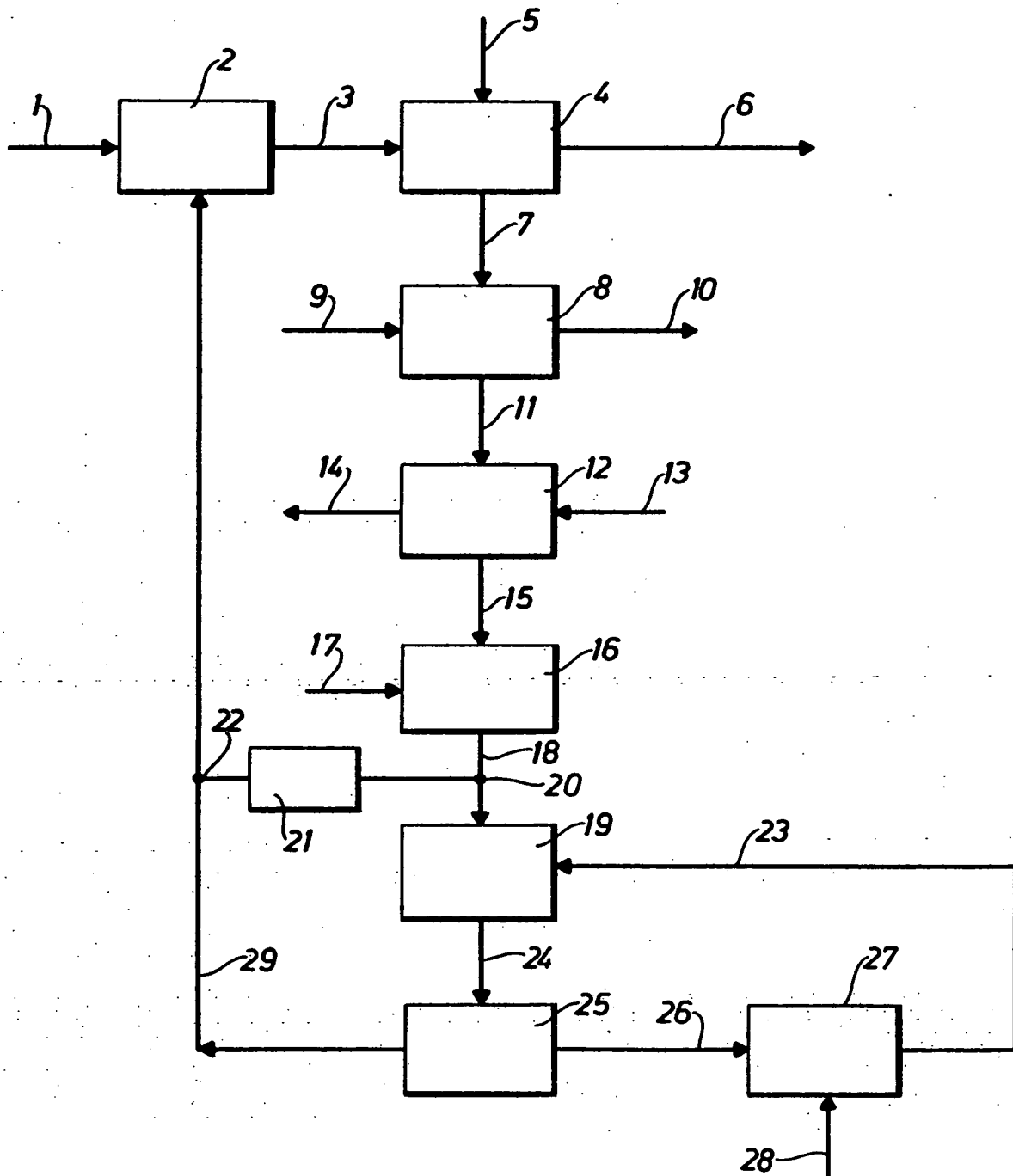
8. Anordning för utförande av förfarandet enligt något av patentkraven 1-7 för reglering av kausticeringsgraden i en kausticeringsanläggning omfattande släckare (19), kausticeringskärl (25), separationsanordning för mesa (25) och mesugn (27) samt ledningar och doseringsanordningar för tillförsel samt uttagning av produkter från nämnda anordningar k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar en första provuttagsanordning (20) anordnad i släckarens tillförselledning för grönlut (18), förbunden med en analysator (21) för bestämning av karbonatjoner och en andra provuttagningsanordning (22) anordnad i en vätskeledning (29) belägen efter kausticeringsanläggningen och förbunden med nämnda analysator (21) samt reglerenheter anordnade så, att de på signal från analysatorn (21) och signal från flödesmätare i släckarens tillförsellefning reglera mängden tillförd kalciumoxid så att en förutbestämd kausticeringsgrad erhålles.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Pulp and Paper Manufacture, vol 1, 2nd ed, New York, 1969, p. 541-542.

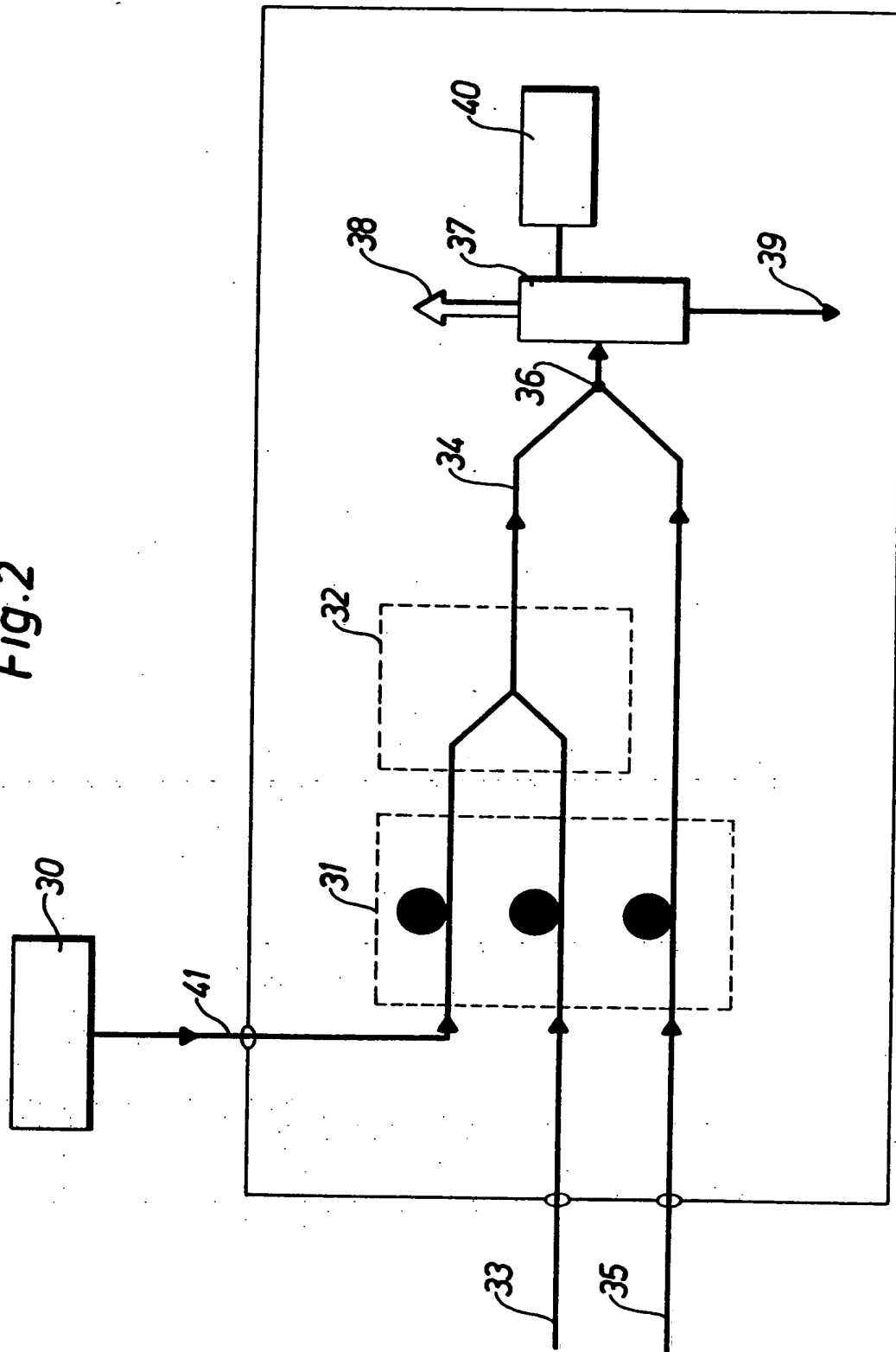
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1



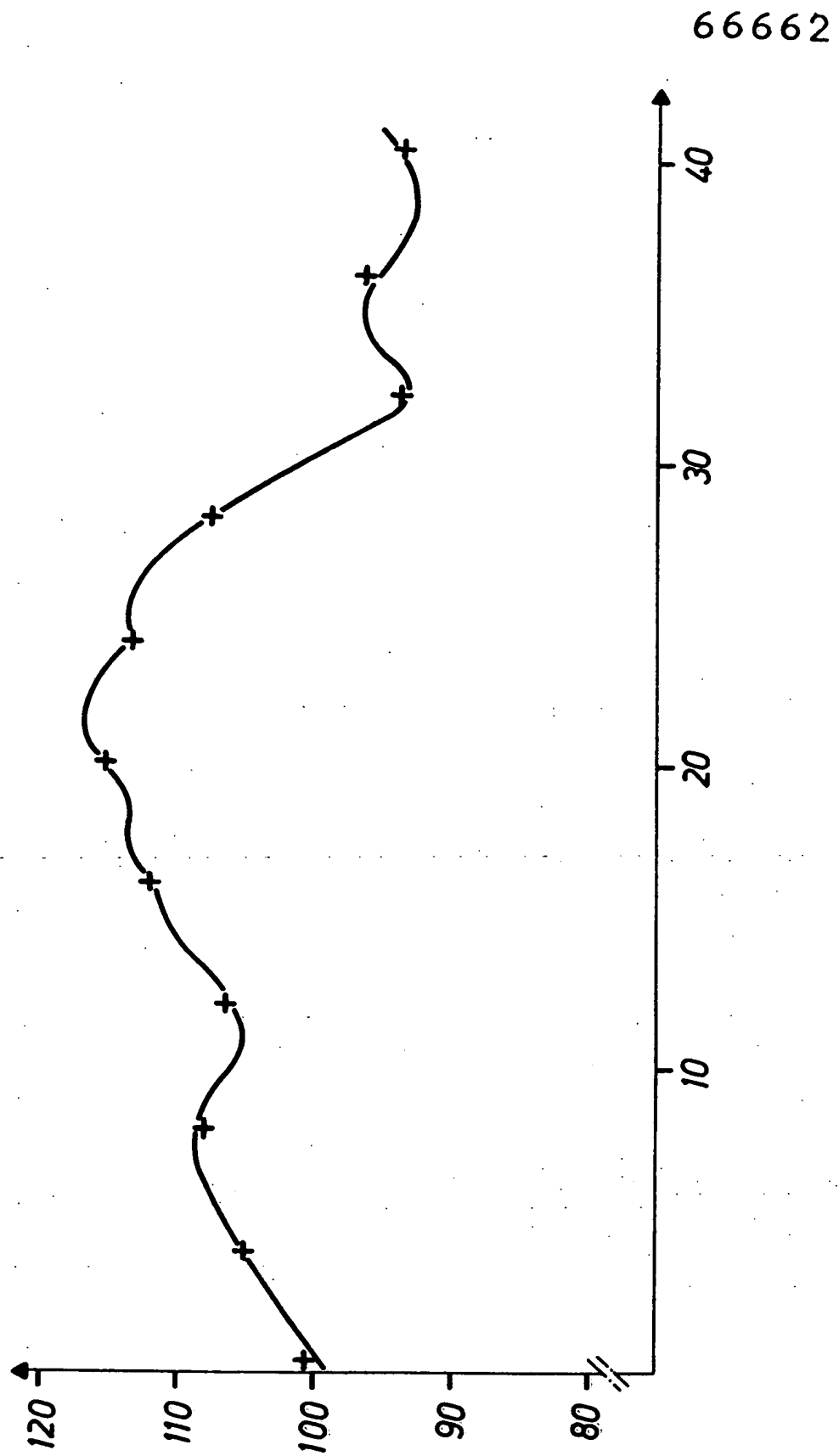
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

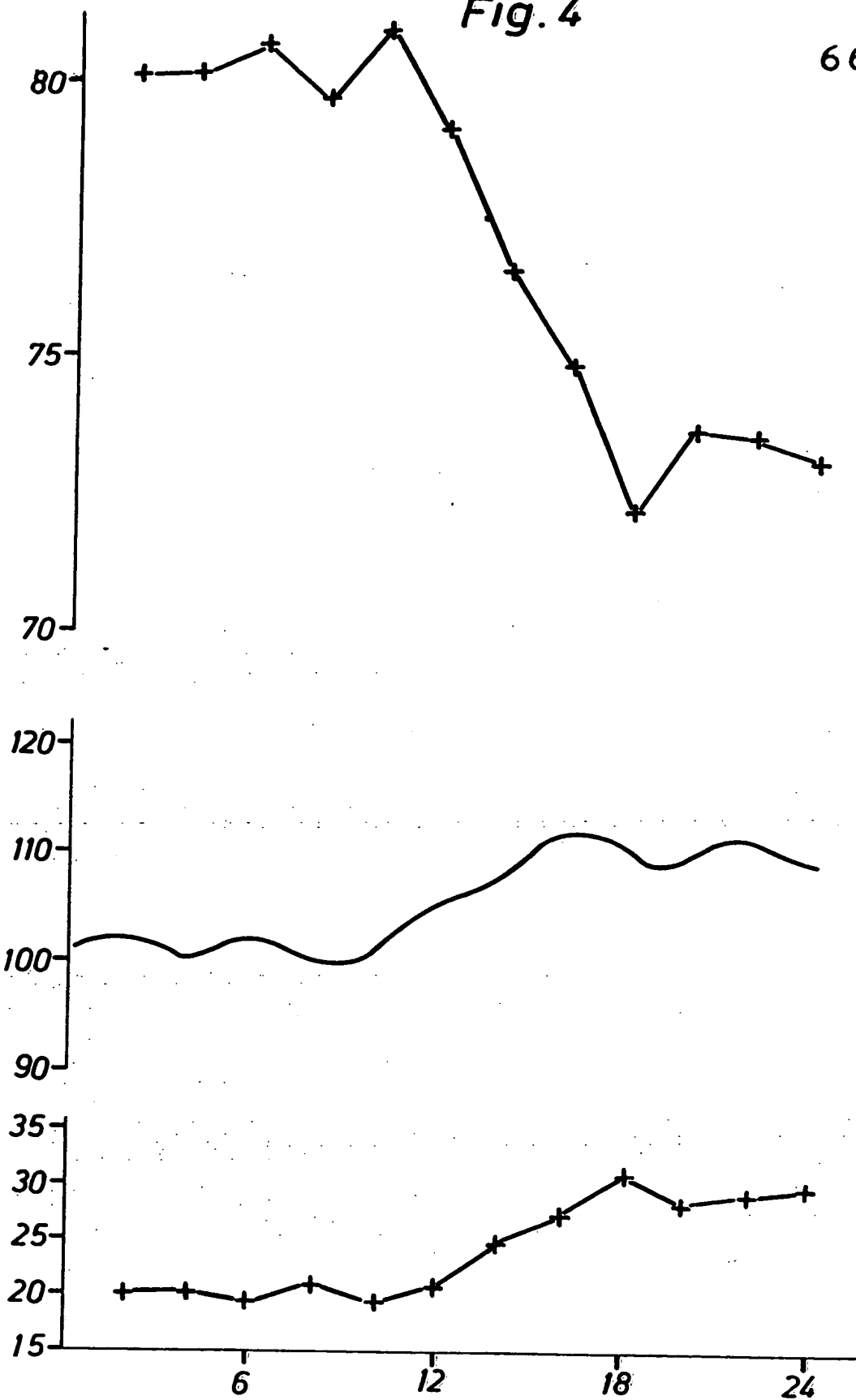
Fig.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 4

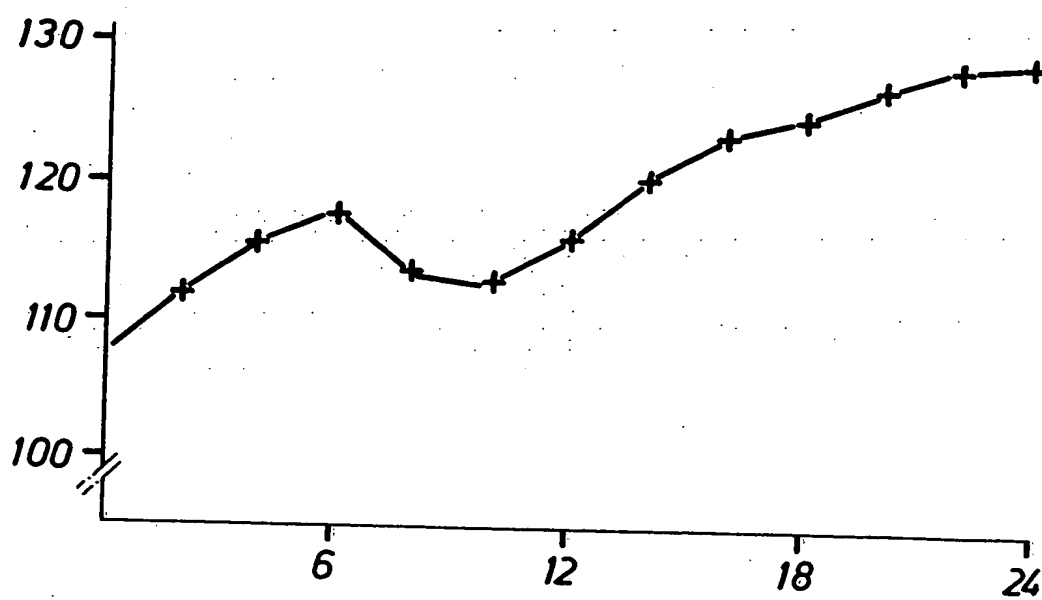
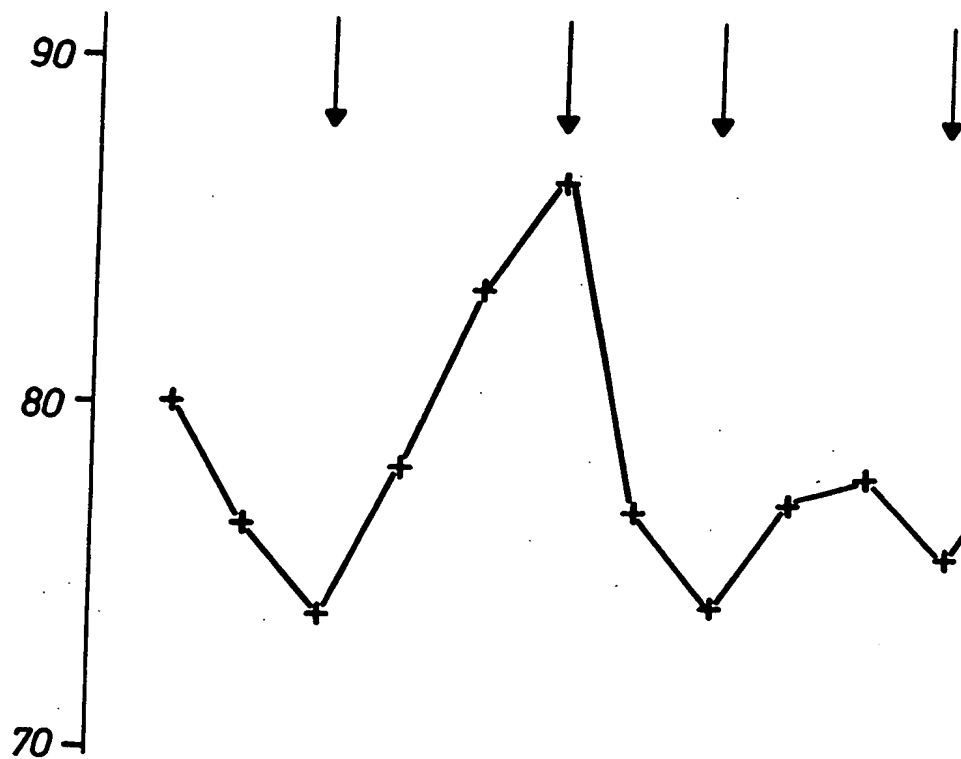
66662



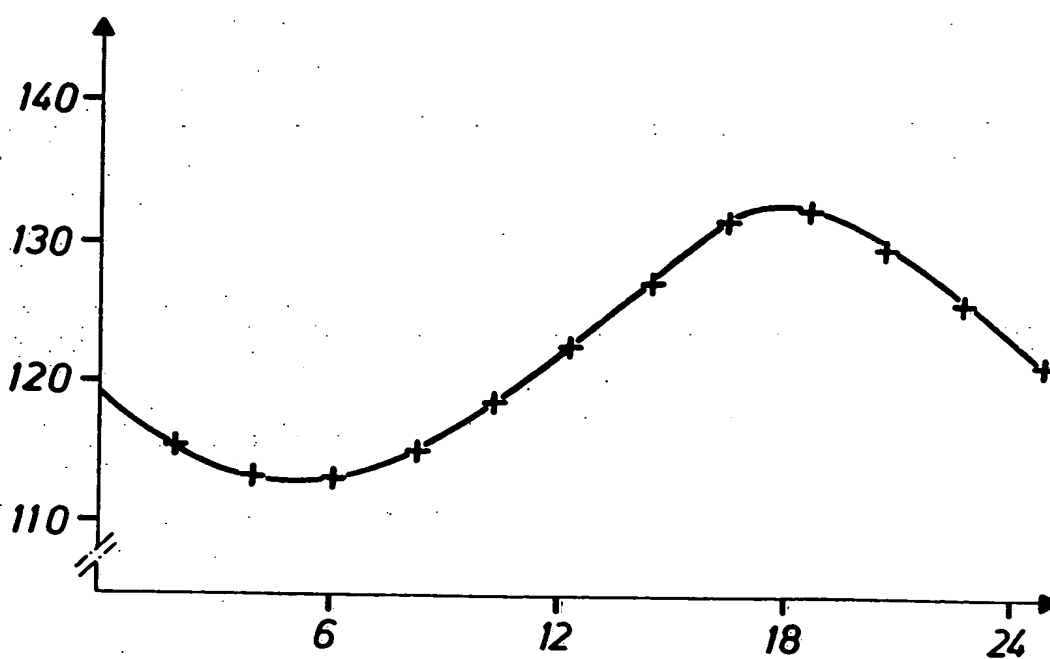
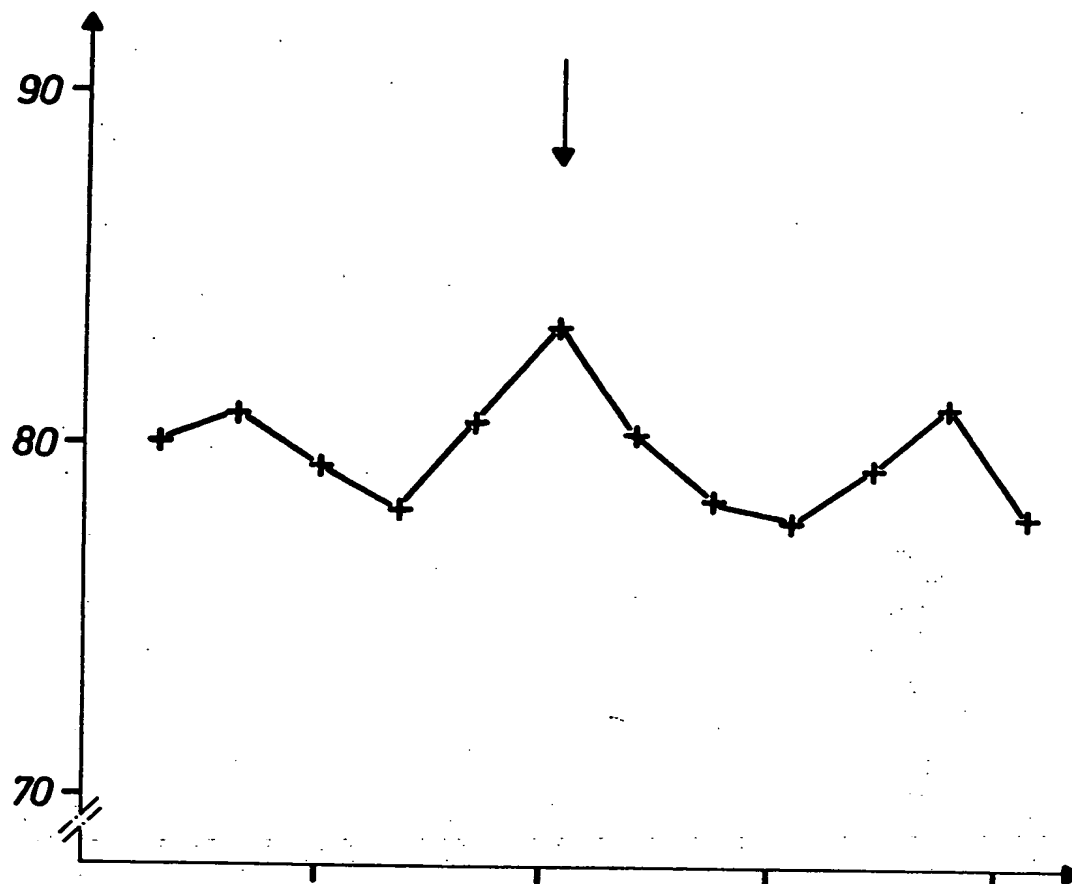
THIS PAGE BLANK (USPTO)

66662

Fig. 5



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.6

THIS PAGE BLANK (USPTO)